

09/889241

PCT/JP00/00147

日本国特許庁

PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

16.02.00

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 1月14日

REC'D 07 APR 2000

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第007381号

WIPO PCT

出願人
Applicant(s):

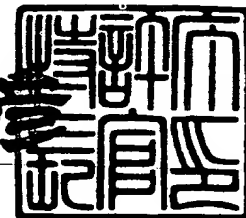
株式会社ジャパンエナジー

PRIORITY
DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 3月24日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤隆彦



出証番号 出証特 2000-3018954

【書類名】 特許願
 【整理番号】 TY110101P5
 【提出日】 平成11年 1月14日
 【あて先】 特許庁長官 伊佐山 建志 殿
 【国際特許分類】 C10G 45/00

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャ
 パンエナジー内

【氏名】 小山 博紀

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県戸田市新曽南三丁目 1 7 番 3 5 号 株式会社ジャ
 パンエナジー内

【氏名】 高橋 優一

【特許出願人】

【識別番号】 000231109

【氏名又は名称】 株式会社ジャパンエナジー

【代表者】 野見山 昭彦

【代理人】

【識別番号】 100096367

【弁理士】

【氏名又は名称】 藤吉 一夫

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 007928

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【物件名】 図面 1

【包括委任状番号】 9716748

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素化精製装置および水素化精製方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫黄含有化合物を含む炭化水素油からなる原料油を水素化精製する方法において、

原料油を水素と混合して第 1 触媒層において水素化精製して中間生成物を得、
その中間生成物を気相成分と液相成分に分離し、
その気相成分を取り除き、

その液相成分を水素でストリッピングした後、液相成分を水素と混合して第 2 触媒層において水素化精製して生成油を得る水素化精製方法。

【請求項 2】 硫黄含有化合物を含む 9 0 % 留出温度が 2 5 0 ℃ 以上の炭化水素油からなる原料油を水素化精製する方法において、

原料油を原料水素と混合して第 1 触媒層において水素化精製して中間生成物を得、

その中間生成物を気相成分と液相成分に分離し、

その液相成分を追加水素でストリッピングし、

ストリッピングにより生じた気相成分と中間生成物の気相成分との混合物の少なくとも一部分を取り除き、

ストリッピングされた液相成分を追加水素と混合して第 2 触媒層において水素化精製して生成油を得る水素化精製方法。

【請求項 3】 硫黄含有化合物を含む炭化水素油からなる原料油を水素化精製する装置において、

固定床の第 1 触媒層および第 2 触媒層と、

第 1 触媒層の上部に原料油および水素の注入口と、

第 1 触媒層の下部に気相成分と液相成分を分離するための上部空間と、

第 2 触媒層の上部に下部空間と、

上部空間と下部空間を第 1 触媒層からの液相の炭化水素油で分けし、下部空間の気相成分を液相の炭化水素油と接触させて上部空間へ導き、その炭化水素油を下部空間へ導出する分離手段と、

上部空間から気相成分を導出する中間導出口と、
下部空間へ水素を導入する中間水素導入口と、
第 2 触媒層の下部に生成物の導出口と、
を有する水素化精製装置。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、灯油、軽油などの石油中間留分の水素化精製に関し、特に、硫黄分が 1 5 0 p p m 以下のような超低硫黄分の中間留分を得るための水素化精製方法および水素化精製装置に関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

硫黄分が 5 0 0 p p m 以下のような低硫黄分軽油を得るための代表的な水素化精製方法として、原料油を水素と混合・加熱し、水素化精製用触媒と接触させて水素化精製を行うものが挙げられ、触媒層の中間に水素が導入されることもある。ところが、触媒層の出口付近では水素化精製により生じる硫化水素、アンモニアなどの不純物濃度が上昇するため、硫黄、窒素などの含量を十分に低減する水素化精製は難しい。

【0 0 0 3】

そこで、触媒層での硫化水素などの不純物濃度を低減するために、2 段の反応器を設け、その段間で不純物を取り除くことも考えられる。また、多くの場合、水素と原料油は並流で触媒と接触するが、触媒中を向流方向に水素と原料油を流すことにより、触媒層出口付近における水素中の不純物濃度を下げることできる。

【0 0 0 4】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、硫黄分を 1 5 0 p p m 以下、特に 5 0 p p m 以下とするような軽油留分の水素化精製が求められる場合、従来の装置、方法での対応は難しい。

【0 0 0 5】

2 段の反応器を用いる方法は、装置が複雑となり装置コストが上昇する。また、既存の 1 段の反応器を改造して対応することはできない。他方、水素と原料油を向流で触媒と接触させる水素化精製装置は、安定に操業できる範囲が狭いため、相対的に運転が難しい。

【0 0 0 6】

本発明の目的は、従来よりも低硫黄化、低窒素化、低アロマ化が可能な水素化精製を、簡単な、また既存の装置からの改造が容易な装置を用い、かつ、安定に運転しやすい水素化精製方法および水素化精製装置を提供するものである。

【0 0 0 7】

【課題を解決するための手段】

本発明による水素化精製方法は、硫黄含有化合物を含む炭化水素油からなる原料油を水素化精製する方法において、

原料油を水素と混合して第 1 触媒層において水素化精製して中間生成物を得、
その中間生成物を気相成分と液相成分に分離し、

その気相成分を取り除き、

その液相成分を水素でストリッピングした後、液相成分を水素と混合して第 2 触媒層において水素化精製して生成油を得るものである。

【0 0 0 8】

本発明の他の態様による水素化精製方法は、硫黄含有化合物を含む 9 0 % 留出温度が 2 5 0 ℃ 以上の炭化水素油からなる原料油を水素化精製する方法において、

原料油を原料水素と混合して第 1 触媒層において水素化精製して中間生成物を得、

その中間生成物を気相成分と液相成分に分離し、

その液相成分を追加水素でストリッピングし、

ストリッピングにより生じた気相成分と中間生成物の気相成分との混合物の少なくとも一部分を取り除き、

ストリッピングされた液相成分を追加水素と混合して第 2 触媒層において水素化精製して生成油を得るものである。

【0009】

本発明の他の態様による水素化精製装置は、硫黄含有化合物を含む炭化水素油からなる原料油を水素化精製する装置において、

固定床の第1触媒層および第2触媒層と、

第1触媒層の上部に原料油および水素の注入口と、

第1触媒層の下部に気相成分と液相成分を分離するための上部空間と、

第2触媒層の上部に下部空間と、

上部空間と下部空間を第1触媒層からの液相の炭化水素油で分けし、下部空間の気相成分を液相の炭化水素油と接触させて上部空間へ導き、その炭化水素油を下部空間へ導出する分離手段と、

上部空間から気相成分を導出する中間導出口と、

下部空間へ水素を導入する中間水素導入口と、

第2触媒層の下部に生成物の導出口と、

を有するものである。

【0010】

【発明の作用・効果】

第1触媒層の生成物から硫化水素、アンモニアなどの不純物が含まれる気相成分を取り除き、また、液相成分を新鮮な水素でストリッピングするので、第2触媒層での水素化精製は硫化水素、アンモニアなどの不純物が含まれていない雰囲気で行うことができ、超低硫黄分、超低窒素分あるいは低アロマ分への水素化精製が可能となる。

【0011】

また、触媒層の間の空間を滞留する液相の炭化水素油で分けし、上部空間の硫化水素などの不純物を系外に取り出すとともに、下部空間に水素を導入して滞留する炭化水素油をストリッピングすることにより、第2触媒層での水素化精製は硫化水素、アンモニアなどの不純物が含まれていない雰囲気で行うことができ、超低硫黄分、超低窒素分あるいは低アロマ分への水素化精製が可能となる。

触媒層間の空間に滞留する液相の炭化水素油で分けする手段を設けるので、既存の反応器を改造して用いることも容易である。

【0012】

【好ましい実施の形態】

〔原料油〕 本発明の原料油となる炭化水素油は、石油や石油代替となる石炭液化油などから分留などの精製工程を経て得られたものである。具体的には、90%留出温度が、250℃以上、特に300～400℃程度の間留分、ディーゼル燃料用の軽油基材が好ましく用いられる。ディーゼル燃料用の軽油基材の代表的な性状は、10%留出温度が220～300℃、50%留出温度が260～340℃、90%留出温度が320～380℃である。このような原料油としては、原油を常圧蒸留して得られる直留軽油留分、重質留分に熱を加えてラジカル反応を主体にした反応により得られた軽質留分である熱分解油、中間留分や重質留分をゼオライト系触媒により接触分解する際に得られる接触分解油などを用いることができる。なお、留出温度は、JIS K 2254「燃料油蒸留試験方法」による値である。

【0013】

〔原料油および水素の注入口〕 本発明に用いる反応器の上流部分には、原料油および水素の注入口が設けられている。原料油、水素の注入口はそれぞれ別に設けてもよいが、通常、原料油と水素の混合物が加熱され、反応器に導入される。

【0014】

〔触媒層〕 本発明には、少なくとも2層の固定床触媒層を用いる。これらは、複数の反応器に収められていてもよいが、1つの反応容器に収められている方が好ましい。

【0015】

第1触媒層および第2触媒層に用いる触媒としては、アルミナ担体に周期律表第6族金属元素の少なくとも1種類、特に好ましくはモリブデンを金属元素換算で約5～20重量%と、第8族非貴金属元素の少なくとも1種、特に好ましくはニッケルまたはコバルトのいずれかあるいはこの両元素をその合計量として金属元素換算で1～10重量%担持させた、あるいはこれにさらに燐をリン元素換算で0.1～8重量%担持した触媒を用いることが好ましい。特に、第2触媒層に用いる触媒において、担体は、アルミナ以外に、シリカアルミナ、チタニアアル

ミナ、ゼオライトなどの酸性度の高い複合酸化物を含ませることもでき、金属成分として第8族貴金属元素を担持させることもできる。

【0016】

[分離手段] 本発明の水素化精製装置は、上部空間と下部空間を第1触媒層からの液相の炭化水素油で分けし、下部空間の気相成分を液相の炭化水素油と接触させて上部空間へ導き、その炭化水素油を下部空間へ導出する分離手段を有する。この手段は、例えば、バルブトレイなどのトレイを2つの触媒層間の空間に設けることにより達成される。このトレイは、液相の炭化水素油を滞留させることができ、その滞留させた炭化水素油により上部空間の気相成分を下部空間へ通さず、逆に、下部空間の気相成分を上部空間へ通すことができる。

【0017】

ストリッピング流量を調整するために、上部空間および／または下部空間の圧力を調整する手段を付加することが好ましい。このような手段としては、ストリッピング流量が一定になるように、上部空間からの気相成分の抜き出しを制御する、または、下部空間への水素の導入量を制御することができる。

【0018】

[ストリッピング] 分離手段により滞留させる炭化水素油は、水素でストリッピングされる。好ましくは、炭化水素油層の底部から気泡状の水素を導入することでストリッピングを行う。導入される水素は、硫化水素濃度が低いことが好ましく、通常500容量ppm以下、特に、100容量ppm以下の濃度である。

【0019】

[上部空間] 分離手段と、第1触媒層の間には上部空間が設けられる。第1触媒層から流れ出る炭化水素、水素、硫化水素、アンモニアなどの内、液相成分は分離手段に滞留し、その気相成分は上部空間を満たす。また、分離手段において液相成分をストリッピングした水素およびそれにより生じた気相成分も上部空間に流れ込む。

【0020】

[中間導出口] 上部空間を満たす気相成分を外部へ導出する中間導出口が上部空間には設けられている。導出口からは、気化している炭化水素、水素、硫化水素

、アンモニアなどが取り出される。通常、取り出された気相成分は、冷却され、炭化水素油を液化して、硫化水素、アンモニアなどの不純物やメタンなどの炭化水素ガスを含む水素と分離される。分離された不純物を含む水素は、硫化水素、アンモニアなどの不純物を除去して、リサイクルされる。

【0021】

[下部空間] 分離手段と、第2触媒層の間には下部空間がもうけられている。下部空間には、中間水素導入口が設けられており、水素が導入される。この水素は、分離手段でのストリップングに用いられ、また、分離手段から下方に流れ出る炭化水素油と混合されて、第2触媒層に流れる。第2触媒層への流れを均一にするために、中間水素導入口と第2触媒層の間にディストリビュータートレーのような分散手段を設けることが好ましい。

【0022】

[生成物の導出口] 第2触媒層の下部には、生成物の導出口が設けられている。第2触媒層からは、硫化水素などを含む水素と水素化精製された炭化水素油が流れ出し、これらの生成物は、通常、冷却されて、硫化水素などを含む水素ガスと炭化水素油に分離される。分離された硫化水素を含む水素は、硫化水素を除去して、リサイクルされる。

【0023】

[反応器] 本発明の2つの触媒層、分離手段、注入口、上部空間、下部空間、中間導出口、中間水素導入口、導出口などを複数の容器に分けて収納することも可能であるが、一つの反応器に収容することが好ましい。特に、従来用いられてきた反応器を改造して用いる場合には、中間導出口と中間水素導入口は、反応器壁面に設けられた同一の貫通口から反応器内に導入される構造が、反応器の改造が少なくなることから好ましい。

【0024】

[水素化精製] 本発明を用いた水素化精製の運転条件は、液空間速度： $0.1 \sim 10 [\text{hr}^{-1}]$ 、好ましくは $0.1 \sim 2.0 [\text{hr}^{-1}]$ 、水素／油比： $100 \sim 2000 [\text{L/L}]$ 、好ましくは $200 \sim 500 [\text{L/L}]$ 、水素圧力： $20 \sim 200 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $40 \sim 100 \text{ kg/cm}^2$ 、反応温度は、使用する

触媒に依存するが、通常 220～450℃、特には 300～400℃が通常用いられる。

【0025】

本発明により軽油基材留分を水素化精製した場合には、硫黄分が 150 ppm 以下、好ましくは 50 ppm 以下となる。さらに、硫黄分が 150 ppm 以下であり、全アロマ分が 25 容量%以下、特には 20 容量%以下で、かつ、2 環以上のアロマ分が 2 容量%以下、特には 1 容量%以下とすることが可能となる。また、通常窒素分は、1 ppm 以下とすることができ、3 環以上のアロマ分が 0.2 容量%以下、特には 0.1 容量%以下とすることができる。

【0026】

【実施例】

以下、図 1 に示す水素化精製装置を実施例として、本発明を具体的に説明するが、本発明はこの実施例に何ら限定されるものではない。

【0027】

原料油 10 は、ポンプ 11 で加圧され、熱交換器 12 で予熱され、水素ガス 20 と混合された後、加熱炉 13 で水素化精製に必要な温度に加熱される。加熱された原料油と水素ガスからなる混合流体は、円筒状の反応器 30 の上端に設けられた注入口 31 にフィードされ、第 1 のディストリビュータートレー 32 により均一に分散され、水素化精製触媒が充填された第 1 触媒層 33 へ下降する。混合流体中の原料油は、水素の存在下で部分的に水素化精製され、その中間生成物が第 1 触媒層 33 の下端から流出する。

【0028】

第 1 触媒層 33 の下側には、上部空間 34 を隔てて、バルブトレイ 35 が設けられている。第 1 触媒層 33 の下端から流出した中間生成物の内、ガス成分は上部空間に、そして、液体成分は、バルブトレイ 35 上に溜められる。

【0029】

バルブトレイ 35 の下側には、下部空間 36 を隔てて、第 2 のディストリビュータートレー 37 が設けられている。下部空間 36 には、中間水素導入口である水素用ノズル 40 により、水素ガスが導入される。導入された水素ガスの一部分

は、バルブトレイ 35 で気泡状となり、溜められた液体成分と向流接触して、液体成分に含まれる硫化水素などのガス成分をストリッピングする。ストリッピングに用いられたガスは、上部空間 34 において、第 1 触媒層 33 からのガス成分と混ざる。上部空間 34 には、中間導出口となる抜き出しノズル 50 が設けられており、この混合されたガス成分を反応器 30 の外部へ抜き出す。

【0030】

ストリッピングされた液体成分は、バルブトレイ 35 から下部空間 36 へ流出し、水素用ノズル 40 からの水素ガスと混合されて、第 2 のディストリビュータートレイ 37 を経て、水素化精製触媒が充填された第 2 触媒層 38 へ下降する。液体成分は、水素の存在下でさらに水素化精製され、その生成物が第 2 触媒層 38 の下端から流出し、反応器 30 の下端に設けられた導出口 39 から取り出される。

【0031】

取り出された生成物は、熱交換器 12 において原料油により冷却され、さらに、熱交換器 60 により冷却される。冷却された生成物は、高圧分離槽 61 にフィードされ、水素化精製された液体成分は、高圧分離槽 61 の底部 62 から取り出され、生成油 64 となる。また、抜き出しノズル 50 から抜き出した成分も液化して生成油 64 となる。

【0032】

抜き出しノズル 50 から抜き出したガス成分は、水素ガス 20 により熱交換器 51 において冷却され、さらに、熱交換器 52 において冷却されて、高圧分離槽 53 にフィードされる。抜き出したガス成分のうち、水素化精製された炭化水素油は、冷却により液化し、高圧分離槽 53 にの底部 54 から取り出され、生成油 64 となる。

【0033】

抜き出したガス成分のうち、硫化水素などを含む水素成分は、高圧分離槽 53 の頂部 55 から取り出され、流量計 56、流量調整弁 57 を経て、水素回収工程 21 へ送られる。この水素成分の流量により、バルブトレイ 35 でのストリッピングを調整できる。適当なストリッピングが可能な流量となるように、流量計 5

6の指示により、流量調整弁57を制御する。

【0034】

硫化水素などを含む水素成分は、高压分離槽53の頂部55から、また、高压分離槽61の頂部63から、水素回収工程21へ送られる。水素回収工程21で硫化水素などの不純物が取り除かれた水素は、リサイクル水素としてコンプレッサー22で加圧される。加圧されたりサイクル水素の一部分は、図示しない水素製造工程で得られたメイクアップ水素23と混合され、水素用ノズル40から下部空間36へ送られ、バルブトレイ35でのストリッピングおよび第2触媒層38での水素化精製に用いられる。

【0035】

その他の加圧されたりサイクル水素は、熱交換器51により予熱された水素ガス20となり、予熱された原料油10と混合されて、第1触媒層33での水素化精製に用いられる。

【0036】

図2を用いてバルブトレイ35近傍の構造をさらに説明する。反応器30の内部において、第1触媒層33の下端は、トレイ33aにより触媒粒子を保持しており、その下側にバルブトレイ35が設けられている。バルブトレイ35は、仕切り板35aに複数のバルブ35bを設けた構造であり、バルブ35bから下方向へ少量の液体が通過できるようになっている。そのため、第1触媒層33の下端から流出した中間生成物は、バルブトレイ35の仕切り板35a上に溜められ、液体成分は液層35cとして滞留し、その内の一定量がバルブ35bを通過する。また、バルブ35bは、下側からの水素ガスを細かい気泡状とし、液層35cの底部から放出し、効率よくストリッピングできる。

【0037】

ストリッピングに用いた水素ガスおよび第1触媒層33から流出したガス成分を反応器30から取り出す抜き出しノズル50は、反応器30の側壁を貫き、上部空間34で開口している。抜き出しノズル50の開口部の上方には、中間生成物の液体成分が直接に開口に入らないようにフード50aを設けている。

【0038】

バルブトレイ 35 の下側の下部空間 36 には、バルブトレイ 35 でのストリップングと、第 2 触媒層 38 での水素化精製に用いられる水素を供給するための水素用ノズル 40 が、反応器 30 の側壁を貫通している。水素用ノズル 40 は、その側壁に多くの開口を有する管状体であり、下部空間 36 に水素ガスを分散して注入し、バルブトレイ 35 を通過した液体成分と均一に接触させる。

【0039】

この液体成分は、第 2 のディストリビュータートレイ 37 で溜められて、均一な流量となって、第 2 触媒層 38 に供給される。第 2 のディストリビュータートレイ 37 は、仕切り板 37a に複数のチムニー 37b を設けた構造である。チムニー 37b は、円筒状であり、その側壁に開口があるので、溜められた液体成分は、その開口から第 2 触媒層 38 へ均一に流れる。バルブトレイ 35 を通過した液体成分が、直接に第 2 触媒層 38 に到達しないように、チムニー 37b の上方にはフード 37c を設けている。

【0040】

図 3 を用いてバルブトレイ 35 近傍の他の構造をさらに説明する。この構造は、図 2 に示した構造と多くの部分で同一であるが、抜き出しノズル 50 の配置において異なっている。すなわち、図 3 の抜き出しノズル 50 は、水素用ノズル 40 が反応器 30 の側壁を貫通している貫通口 40a を貫通して反応器 30 の内部に導入され、さらに、バルブトレイ 35 の仕切り板 35a を貫通して上部空間 34 へ延びている。この構造では、反応器 30 への貫通口の数を少なくできるので、従来の水素化精製に用いていた反応器の転用が容易である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例の水素化精製装置を説明するための図

【図 2】 実施例の反応器の一部を説明するための図

【図 3】 他の態様による反応器の一部のを説明するための図

【符号の説明】

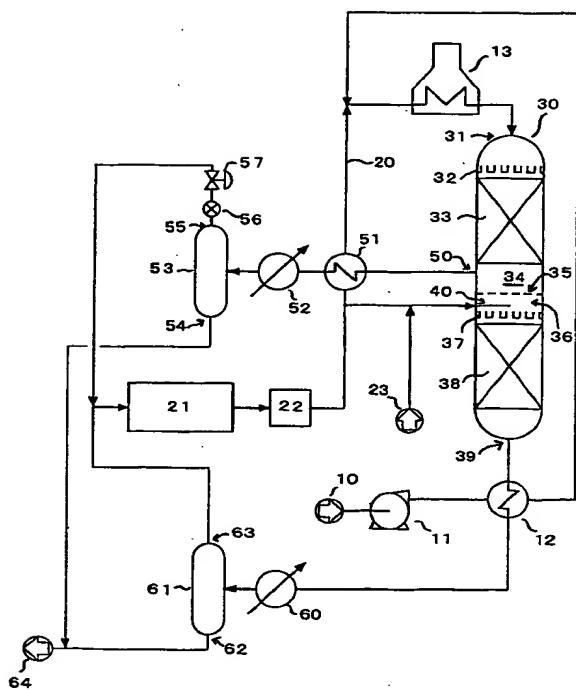
- 10 原料油
- 11 ポンプ
- 12 熱交換器

- 13 加熱炉
- 20 水素ガス
- 21 水素回収工程
- 22 コンプレッサー
- 23 メイクアップ水素
- 30 反応器
- 31 注入口
- 32 第1のディストリビュータートレー
- 33 第1触媒層
- 33a トレイ
- 34 上部空間
- 35 バルブトレー
- 35a 仕切り板
- 35b バルブ
- 35c 液層
- 36 下部空間
- 37 第2のディストリビュータートレー
- 37a 仕切り板
- 37b チムニー
- 37c フード
- 38 第2触媒層
- 39 導出口
- 40 水素用ノズル（中間水素導入口）
- 40a 貫通口
- 50 抜き出しノズル（中間導出口）
- 50a フード
- 51 熱交換器
- 52 熱交換器
- 53 高圧分離槽

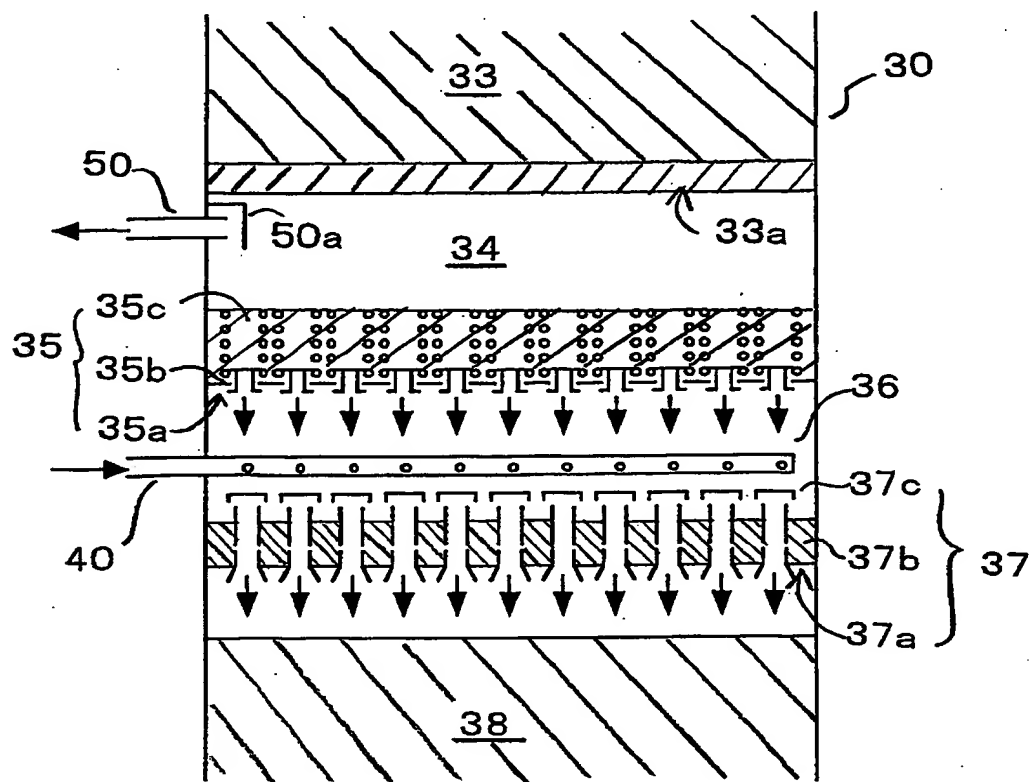
- 5 4 底部
- 5 5 頂部
- 5 6 流量計
- 5 7 流量調整弁
- 6 0 熱交換器
- 6 1 高圧分離槽
- 6 2 底部
- 6 3 頂部
- 6 4 生成油

【書類名】 図面

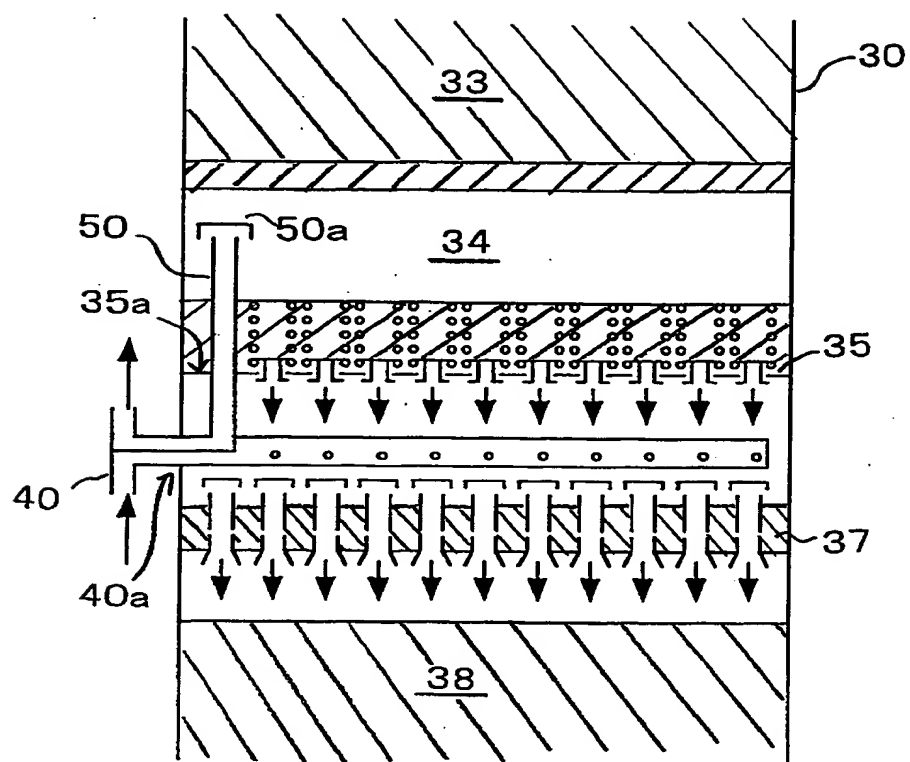
【図 1】



【図2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 従来よりも低硫黄化、低窒素化、低アロマ化が可能な水素化精製を、簡単な、また既存の装置からの改造が容易な装置を用い、かつ、安定に運転しやすい水素化精製方法および装置を提供

【解決手段】 硫黄含有化合物を含む炭化水素油からなる原料油を水素化精製する装置において、固定床の第1触媒層33および第2触媒層38と、第1触媒層33の上部に原料油および水素の注入口31と、第1触媒層33の下部に気相成分と液相成分を分離するための上部空間34と、第2触媒層38の上部に下部空間36と、上部空間34と下部空間36を第1触媒層33からの液相の炭化水素油で分けし、下部空間36の気相成分を液相の炭化水素油と接触させて上部空間34へ導き、その炭化水素油を下部空間36へ導出する分離手段35と、上部空間34から気相成分を導出する中間導出口50と、下部空間36へ水素を導入する中間水素導入口40と、第2触媒層38の下部に生成物の導出口39とを有するものである。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000231109]

1. 変更年月日 1993年12月 8日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区虎ノ門二丁目10番1号
氏 名 株式会社ジャパンエナジー

